

N° d'Enregistrement au
C.N.R.S. : A.O. 7122.

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à L'UNIVERSITE PARIS-VI

PAR

M. Yves BARBIER

pour obtenir

le grade de Docteur ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse : "ETUDE DES RESINES MACROPOREUSES - APPLICATION AUX SEPARATIONS EN
MILIEU HYDROORGANIQUE" .

Soutenue le 26 Mai 1972.

devant la Commission d' Examen :

MM. G. CHARLOT,	Président.
R. BUVET ,	{ Examineurs.
R. ROSSET ,	
H. HURE ,	Invité.

N° 748. — Propriétés des résines échangeuses d'ions macroporeuses.

III. — Équilibre et cinétique de l'échange d'ions en milieu eau-solvant,

par Yves BARBIER et Robert ROSSET.

(Laboratoire de Chimie analytique générale,
associé au CNRS, de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris,
10, rue Vauquelin, Paris, 5^e.)
(Manuscrit reçu le 15.7.70.)

La cinétique et la quantitativité des échanges entre une résine sous forme H^+ et des solutions d'halogénures de cations ammonium quaternaire ont été étudiées en milieu eau-dioxanne et eau-isopropanol.

Les échanges, suivis de façon continue par conductimétrie, ont permis de comparer les résines cationiques Amberlyst-15 (macroporeuse) et Dowex 50 W (structure gel) des points de vue de la taille des ions échangés et de la composition du mélange de solvants.

Introduction.

Dans un précédent mémoire (1) nous avons étudié le partage eau-solvant entre une solution et deux résines échangeuses de cations sous forme H^+ , une résine gel fortement pontée, la Dowex 50 W, X 16, et une résine macroporeuse, l'Amberlyst 15. Nous avons montré que si la résine était initialement saturée d'eau, la phase résine restait purement aqueuse quelle que soit la composition du mélange eau-solvant en équilibre avec la résine. Par ailleurs, nous avons souligné la grande différence entre la cinétique des échanges avec les deux résines dans le cas du dioxanne.

Nous nous proposons maintenant d'étudier la cinétique et également la quantitativité des échanges dans le cas de solutions de cations ammonium quaternaire variés, dans des mélanges eau-dioxanne et eau-isopropanol.

Rappelons que l'isopropanol est un solvant moyennement dissociant avec une constante diélectrique de 18,3 à 25 °C et un moment dipolaire de 1,69 debyes, tandis que le dioxanne est un solvant apolaire ($\mu = 0$) et très peu dissociant: $\epsilon = 2,2$ à 25 °C.

La différence de nature entre phases résine (aqueuse) et solution fait que, du point de vue cinétique, une étape supplémentaire éventuelle sera le transfert du soluté d'une phase liquide à l'autre à la surface des grains (alors que ce transfert est généralement considéré comme très rapide en échange d'ions classique).

Le tableau I rassemble les diamètres ioniques des cations ammonium quaternaire étudiés.

TABLEAU I

Cation		Diamètre ionique en Å
Tétraméthylammonium .	$N(CH_3)_4^+$	4,5 (2) ; 4,6 (3)
Tétraéthylammonium ..	$N(C_2H_5)_4^+$	7 (2) ; 7,2 (3)
Tétrabutylammonium ..	$N(C_4H_9)_4^+$	12,2 (4)

L'échange de ces ions de grande taille devrait permettre de mettre en évidence l'importance de la structure poreuse de l'Amberlyst 15 par rapport à une résine classique. Il est clair cependant que du point de vue de la cinétique des échanges, la présence d'humidité dans le système résine-solution avantage la résine classique par rapport à la résine macroporeuse dont on n'utilise pas au mieux la porosité (1).

Nous rappellerons d'abord quelques propriétés des cations ammonium quaternaire.

Seul $N(CH_3)_4^+$ est faiblement hydraté (5, 6). Les autres cations, plus volumineux, peuvent être considérés comme des molécules dans lesquelles est noyée une charge positive et le champ coulombien résultant est très faible.

Or, on sait qu'une molécule d'eau située près d'un ion subit deux influences: d'une part elle est soumise au champ électrique créé par l'ion, d'autre part cette molécule est entourée par liaison hydrogène d'un certain nombre n de molécules d'eau. On admet souvent que n est égal à 4.

Près de l'ion, les molécules d'eau sont orientées par le champ du cation et loin de l'ion par la liaison hydrogène de la structure ordinaire de l'eau.

Ainsi le proton, susceptible de développer un grand nombre de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau grâce à son champ électrique élevé, est fortement hydraté et hydrophile (7, 8).

En revanche, les cations ammonium quaternaire, incapables d'orienter les molécules d'eau environnantes dans des couches d'hydratation, sont très peu hydratés et hydrophobes (7, 9). En présence d'un solvant organique peu polaire, ils ont tendance à être expulsés de la phase aqueuse.

Méthode d'étude.

Nous avons adopté comme méthode indicatrice, permettant de suivre l'évolution de l'échange d'ions, la conductimétrie.

Dans une cellule étanche et thermorégulée à 25 °C, des lots de résine sous forme H^+ d'environ un gramme (soit 5 mM d'ions H^+) sont mis en équilibre avec 50 ml d'une solution de cations ammonium quaternaire 0,1 M (soit 5 mM de cation), l'ensemble résine-solution étant agité énergiquement. La quantité d'ions hydrogène permutable est donc dans toutes les expériences voisines de celle des cations ammonium quaternaire présents.

Dans ces conditions, compte tenu de la quantité d'ions hydrogène échangés et du volume de solution, la composition du mélange eau-solvant dans la solution varie de moins de 1 % au cours de l'échange.

On suit de façon continue, par conductimétrie, l'évolution de la réaction d'échange dans la phase solution pendant des périodes de l'ordre de 24 h, ce qui permet un enregistrement continu de la courbe d'échange et évite l'inconvénient d'avoir à effectuer des prélèvements de solution même suffisamment petits à des intervalles de temps déterminés.

La réaction d'échange, dans les mélanges riches en eau, est : $H^+_R + M^+_S + X^-_S \rightleftharpoons H^+_S + M^+_R + X^-_S$, la conductivité de la solution est donc :

$$c = \lambda_{M^+}[M^+]_S + \lambda_{H^+}[H^+]_S + \lambda_{X^-}[X^-]_S$$

avec $\lambda_{H^+} \gg \lambda_{M^+}$; ainsi en solution aqueuse, à 25 °C, les conductivités équivalentes ont les valeurs suivantes (en $ohm^{-1}.cm^{-1}$ par équivalent) (10) :

λ_{H^+}	349,8
$\lambda_{N(CH_3)_4^+}$	44,9
$\lambda_{N(C_2H_5)_4^+}$	32,7
$\lambda_{N(C_4H_9)_4^+}$	19,5

D'autre part, on peut écrire, pour la solution, la relation d'électro-neutralité :

$$[M^+]_S + [H^+]_S = [X^-]_S = \text{constante} = a.$$

Désignons par x la proportion des ions H^+ dans la solution. Au départ ($t = 0$) $x = 0$, c'est-à-dire $[M^+] = a$, $[H^+] = 0$

$$c_0 = [\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}]a.$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, x prend une valeur qui dépend de la constante d'échange K relative à l'équilibre envisagé. Compte tenu des conditions expérimentales, on peut montrer que :

$$x = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}, \text{ ce qui entraîne :}$$

$$c_\infty = \lambda_{M^+} \cdot (1 - x)a + \lambda_{H^+} \cdot xa + \lambda_{X^-} \cdot a$$

$$\Delta c = c_\infty - c_0 = ax[\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}]$$

$$\Delta c = a \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} [\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}].$$

(Pour les milieux pauvres en eau, il faut tenir compte du coefficient de dissociation γ des paires d'ions existant dans la solution.)

La figure 1 montre la variation de la conductivité en fonction du temps, pour la réaction d'échange entre les ions tétrabutylammonium et la résine macroporeuse sous forme H^+ , dans une solution contenant 10 % de dioxanne.

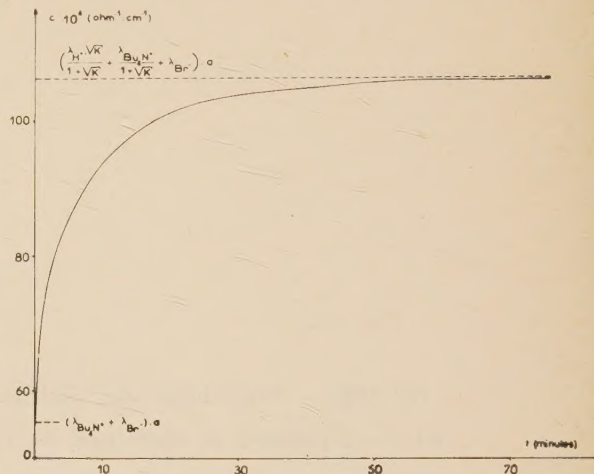


Fig. 1. — Variation de la conductivité en fonction du temps : résine Amberlyst 15; échange H^+/Bu_4N^+ en milieu eau-dioxanne 90 : 10.

La concentration totale, c'est-à-dire la force ionique de la solution restant constante au cours de l'échange d'ions, la conductivité mesurée ne dépend que de la proportion des ions hydrogène et ammonium quaternaire dans la solution (11).

Les mesures d'étalonnage conduisent à une relation linéaire entre la conductivité de la solution et sa composition, même dans les milieux riches en solvant et donc peu conducteurs pour des concentrations inférieures à 510^{-2} M. Toutefois, pour les mélanges contenant environ plus de 90 % de solvant, la relation n'est plus linéaire, mais les courbes d'étalonnage permettent toujours de relier la conductivité et la composition de la solution.

Les échantillons de résine sous forme H^+ , saturée d'humidité, sont mis directement en équilibre avec la solution d'ions ammonium quaternaire dans le mélange eau-solvant choisi. La réaction d'échange n'est donc pas précédée de la mise en équilibre de la résine avec le solvant, ce qui se justifie par les résultats obtenus précédemment (1); ceci entraîne un gain de temps considérable (12, 13, 14, 15).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A) Produits utilisés.

1) Résines échangeuses d'ions.

Nous avons employé les résines échangeuses de cations sulfonate Dowex 50 W, X 16 (structure gel classique) et Amberlyst 15 (macroporeuse) dans la granulométrie, respectivement, de 300-850 et 400-800 microns (16). La fraction granulométrique 400-850 microns a été utilisée pour quelques essais avec la résine Dowex 50 W. La capacité d'échange exprimée en meq/g de résine sèche sous forme H^+ est respectivement de 4,4 et 4,7 pour les résines macroporeuse et classique. La résine Amberlyst 15, spéciale pour les solvants, correspond à la résine Amberlite 200 précédemment étudiée (16).

2) Produits chimiques.

Nous avons utilisé du dioxanne-1,4 pur Prolabo et de l'alcool isopropylique pur Prolabo que nous avons purifié par distillation.



La composition des mélanges eau-solvant est donnée en % en poids.

Nous avons employé les halogénures de cations ammonium quaternaire suivants: chlorure de tétraméthylammonium, bromures de tétraéthyl et tétrabutylammonium purs, Eastman Kodak. Il est à noter que les sels de tétraméthyl et tétraéthylammonium sont peu solubles dans les mélanges contenant respectivement plus de 80 et 85 % de dioxanne.

B) Appareillage.

La vitesse de l'échange entre les protons et les ions ammonium quaternaire a été étudiée par la mesure de la conductivité des solutions, à l'aide d'un conductimètre Tacussel type CD 6, équipé d'une électrode type CM/02 (plaques de platine platiné).

Les mesures ont été effectuées dans une cellule à cinq rodages normalisés Solea-Tacussel, type RM 06, d'un volume utile de 45 ml. La cellule comporte une jaquette thermostatique dans laquelle circule de l'eau à 25 °C en provenance d'un thermostat P. M. Tamson type T 3, la constance de la température de la cellule est assurée à $\pm 0,1$ °C.

Un agitateur à variateur mécanique de vitesse Interrupt permet une agitation énergique et régulière de l'ensemble résine-solution, la vitesse de rotation de l'agitateur étant de 1 600 tours/mn. L'agitateur de verre pénètre dans la cellule par l'intermédiaire d'un joint à mercure.

Les courbes résistance de la solution = $f(t)$ ont été tracées à l'aide d'un galvanomètre enregistreur Sefram Graphispot type GR SO couplé avec le conductimètre.

Afin que les grains de résine ne perturbent pas la mesure de la résistance de la solution en passant entre les plaques de l'électrode, on a placé celle-ci dans une gaine constituée par un tamis très fin (filet à plancton) qui permet le passage de la solution, mais arrête les grains de résine.

Les essais se déroulant sur des périodes de l'ordre de 24 h, la cellule de mesure doit être étanche à l'air afin d'éviter l'évaporation de la solution.

Résultats.

I. — Cinétique des échanges.

Les courbes obtenues montrent que l'équilibre n'est pas rigoureusement atteint pour les durées d'expérience choisies de l'ordre de 24 h. Mais l'étude de la variation de la dérivée

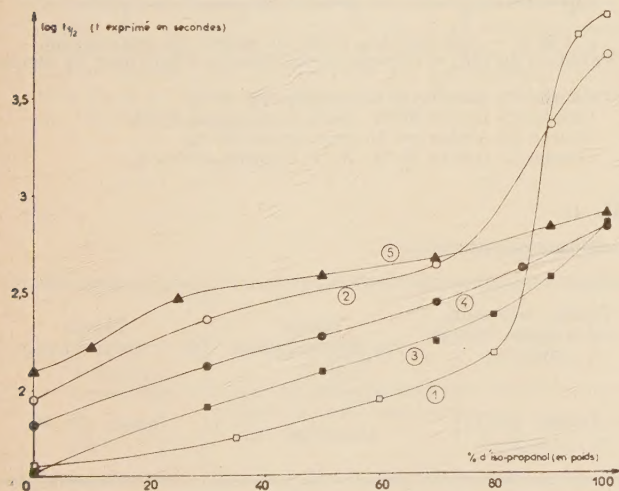


Fig. 2. — Influence de la structure de la résine sur la variation du logarithme du temps de demi-équilibre dans des mélanges eau-isopropanol.

- Courbe (1) échange H^+/Me_4N^+ avec la Dowex 50 W, X 16.
 Courbe (2) échange H^+/Et_4N^+ avec la Dowex 50 W, X 16.
 Courbe (3) échange H^+/Me_4N^+ avec l'Amberlyst 15.
 Courbe (4) échange H^+/Et_4N^+ avec l'Amberlyst 15.
 Courbe (5) échange H^+/Bu_4N^+ avec l'Amberlyst 15.

de la conductivité en fonction du temps nous a permis de définir en quelque sorte un équilibre apparent lorsque la dérivée passe par un minimum bien caractérisé.

Ceci correspond au fait que, dans le réseau de copolymère, les cations ammonium quaternaire diffusent assez rapidement dans les régions faiblement pontées (3) tandis qu'il faudrait attendre plusieurs semaines, voire plusieurs mois, avec les ions les plus volumineux (4) pour que l'équilibre soit réellement atteint dans les régions très pontées.

Nous caractérisons la vitesse des échanges par le temps de demi-équilibre c'est-à-dire le temps au bout duquel l'échange est réalisé à 50 % par rapport à l'état d'équilibre apparent. Les figures 2 et 3 représentent la variation sur une échelle logarithmique du temps de demi-échange en fonction du % de solvant.

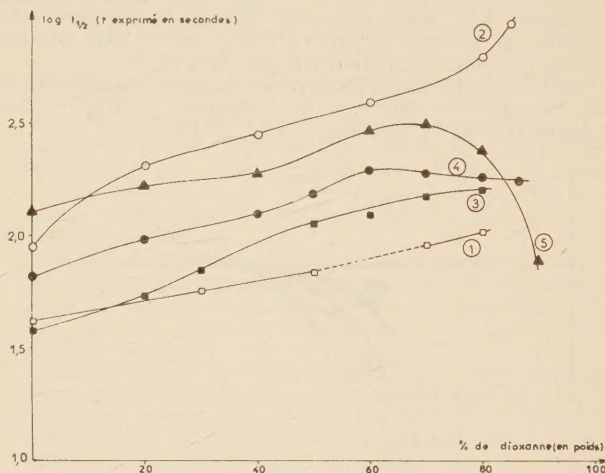


Fig. 3. — Influence de la structure de la résine sur la variation du logarithme du temps de demi-équilibre dans des mélanges eau-dioxanne.

- Courbe (1) échange H^+/Me_4N^+ avec la Dowex 50 W, X 16.
 Courbe (2) échange H^+/Et_4N^+ avec la Dowex 50 W, X 16.
 Courbe (3) échange H^+/Me_4N^+ avec l'Amberlyst 15.
 Courbe (4) échange H^+/Et_4N^+ avec l'Amberlyst 15.
 Courbe (5) échange H^+/Bu_4N^+ avec l'Amberlyst 15.

D'autre part, on peut également caractériser la cinétique de l'échange par la variation, en fonction du temps, du taux d'échange :

$$\tau = \frac{(Q_H^+)t}{(Q_H^+)_{\text{équilibre}}}$$

Les figures 4 et 5 représentent ces variations dans le cas de mélanges eau-dioxanne et eau-isopropanol.

Discussion.

a) Eau-isopropanol.

Pour l'Amberlyst 15, les temps de demi-équilibre et d'équilibre croissent avec la grosseur du cation ammonium quaternaire, ce qui correspond à la diffusion plus difficile des ions dans le réseau de copolymère et ce temps augmente assez régulièrement avec le % d'isopropanol.

Ce ralentissement doit être attribué à la traversée de l'interface résine-solution, d'autant plus difficile que la composition de la phase liquide de la résine (presque exclusivement de l'eau) est plus différente de celle de la solution.

Pour la Dowex 50 W, on note de plus que les échanges pour les forts pourcentages d'isopropanol sont très lents. Ceci peut s'expliquer d'une part par le fait qu'à partir des milieux contenant 70 à 80 % d'isopropanol ($\epsilon < 30$), il se forme, dans la solution, entre l'anion et le cation du sel

d'ammonium quaternaire, des paires d'ions à la fois de plus en plus nombreuses et solvatées par l'alcool. Ce sont ces paires d'ions qui doivent traverser l'interface résine-solution. D'autre-part, les ions H^+ qui ont quitté la résine ont entraîné avec eux suffisamment d'eau pour que la constante diélectrique diminuant dans la résine l'attraction entre les ions SO_3^- et H^+ restants soit renforcée et que le réseau de copolymère de la résine soit moins gonflé, d'où une réaction d'échange et une diffusion globales plus lentes des cations ammonium quaternaire dans l'échangeur d'ions.

Enfin, quelle que soit la composition du mélange eau-isopropanol, l'équilibre n'est pas atteint dans les conditions expérimentales considérées avec l'ion tétrabutylammonium trop volumineux pour la Dowex 50 W, X 16. Déjà en solution aqueuse on a montré que le coefficient d'interdiffusion du couple Bu_4N^+/H^+ dans une résine sulfonate ordinaire X 7, donc beaucoup moins pontée que celle étudiée, n'est que de $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, soit 65 fois moins que pour un cation tel que Na^+ (4, 17).

Le tableau II rassemble diverses données qui permettent de comparer la cinétique de l'échange H^+/Bu_4N^+ avec l'Amberlyst 15 et la Dowex 50 W, X 16.

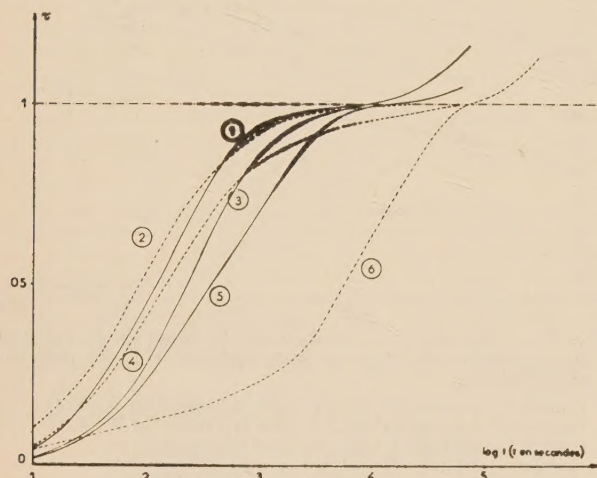


Fig. 4. — Échange Me_4N^+/H^+ en milieu eau-isopropanol. Variation du taux d'échange en fonction du logarithme du temps.

- Courbe (1) Amberlyst 15, isopropanol 50 %.
 Courbe (2) Dowex 50 W, X 16, isopropanol 60 %.
 Courbe (3) Amberlyst 15, isopropanol 80 %.
 Courbe (4) Dowex 50 W, X 16, isopropanol 80 %.
 Courbe (5) Amberlyst 15, isopropanol 90 %.
 Courbe (6) Dowex 50 W, X 16, isopropanol 95 %.

Les courbes des figures 4 et 5 qui représentent, pour divers pourcentages d'isopropanol, la variation du taux d'échange en fonction du logarithme du temps, permettent de mieux préciser la cinétique des échanges Me_4N^+/H^+ et Et_4N^+/H^+ .

Échange Me_4N^+/H^+ .

Avec l'Amberlyst 15 (fig. 4), malgré la différence de plus en plus grande qui existe entre les deux phases liquides intérieure et extérieure à la résine, lorsque le pourcentage d'alcool augmente, l'espèce Me_4N^+ , de moins en moins hydratée au fur et à mesure que le pourcentage d'isopropanol croît, devient suffisamment petite à partir de 50 % d'alcool pour pénétrer profondément dans le réseau de copolymère de la résine.

La vitesse de diffusion dans la résine limite alors la vitesse de l'échange, ce qui se traduit sur la courbe du taux d'échange par l'amorce d'un second échange apparent.

Pour la Dowex 50 W X 16, on constate que le second échange n'apparaît que pour des pourcentages d'alcool beaucoup plus élevés (> à 80 %) ce qui s'explique par la diffusion beaucoup plus malaisée de Me_4N^+ dans le réseau de la résine gel.

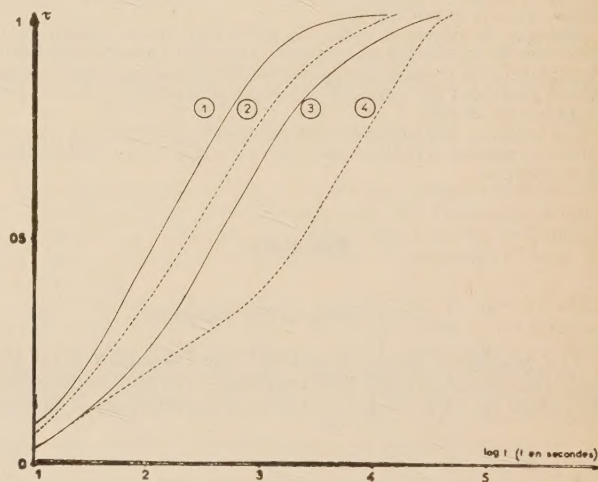


Fig. 5. — Échange Et_4N^+/H^+ en milieu eau-isopropanol. Variation du taux d'échange en fonction du logarithme du temps.

- Courbe (1) Amberlyst 15, isopropanol 30 %.
 Courbe (2) Dowex 50 W, X 16, isopropanol 30 %.
 Courbe (3) Amberlyst 15, isopropanol 90 %.
 Courbe (4) Dowex 50 W, X 16, isopropanol 85 %.

TABLEAU II

Échange H^+/Bu_4N^+ dans les mélanges eau-isopropanol.

Iso-propanol % en poids	H^+ échangés (meq/g) par l'Amberlyst 15 (Terme de comparaison)	Temps d'équilibre (*)	Temps nécessaire pour le même échange avec la	Temps de demi-équilibre	Temps de « demi-échange »
		Amberlyst 15	Dowex 50 W, X 16	Amberlyst 15	Dowex 50 W, X 16
0	1,21	40	270 (à 94 %)	2,15	21
30	1,15	270	875	4,7	69
60	1,02	420	650	7	45
100	1,16	1 085	1 280 (à 56 %)	13,2	1 280 (à 78,5 %)

(*) Les temps sont exprimés en minutes.

Par contre, l'étude du premier échange apparent pour les teneurs en alcool inférieures à 80 % montre que l'on peut décomposer celui-ci en deux parties : dans la première l'équilibre est plus rapide que sur l'Amberlyst 15, tandis que c'est l'inverse qui se produit dans la seconde partie (les courbes se coupent).

Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : l'ion H^+ a tendance à se trouver dans la phase où son hydratation sera la plus complète; or, nous avons vu que, tout particulièrement pour les résines classiques à structure gel, lorsque le taux de pontage devient de l'ordre de 16 à 20, la pénétration de l'eau à l'intérieur de la résine est limitée au point que les groupements ionisés ($R-SO_3^-$) ne trouvent plus assez d'eau pour atteindre leur degré d'hydratation normal (1). On peut donc penser que, par rapport à la résine, la solvation des ions H^+ sera plus complète dans la phase solution, pour des teneurs en alcool inférieures à 80 %.

Dans la résine macroporeuse caractérisée par l'existence de gros pores et contenant deux fois plus d'eau que la résine classique (1), l'hydratation des ions H^+ sera plus importante. Les ions H^+ auront donc moins tendance, par rapport à la résine classique, à quitter la résine macroporeuse.

Mais au fur et à mesure que l'eau quitte la résine avec les ions H^+ et que les ions Me_4N^+ occupent les groupements fonctionnels, la diffusion des espèces devient plus difficile dans la résine gel que dans la résine macroporeuse et la cinétique se ralentit (2^e partie des courbes).

Échange Et_4N^+/H^+ .

On constate, sur la figure 5, que les équilibres s'établissent plus rapidement sur l'Amberlyst 15 que sur la Dowex 50 W, X 16. L'ion Et_4N^+ étant plus volumineux que Me_4N^+ , il faut voir là la prépondérance que prend la vitesse de diffusion dans le réseau de la résine gel sur la vitesse globale d'établissement de l'équilibre.

L'expérience suivante permet de confirmer ce point de vue : nous avons utilisé habituellement la Dowex 50 W, X 16 dans la granulométrie 300-850 microns, mais dans quelques expériences nous avons réalisés des échanges Et_4N^+/H^+ avec la fraction granulométrique 400-850 microns, dans des solutions contenant 50 % d'isopropanol. Les temps de demi-équilibre correspondants sont au moins supérieurs de 40 % aux temps de demi-échange mesurés précédemment. Cette influence de la taille des grains de résine illustre bien que ce sont des phénomènes de diffusion dans la résine qui régissent la vitesse d'établissement de l'équilibre avec la Dowex 50 W.

b) Eau-dioxanne.

Les temps de demi-équilibre dans le cas de l'Amberlyst 15 et des ions tétraéthyl et surtout tétrabutylammonium diminuent à partir des mélanges contenant 60 à 70 % de dioxanne, c'est-à-dire de constante diélectrique inférieure environ à 20, courbes (4) et (5) de la figure 3.

Cette allure singulière peut s'interpréter par la formation croissante de paires d'ions entre le cation ammonium quaternaire et son anion, et par leur solvation croissante par le dioxanne. Ces paires d'ions, d'autant plus associées que le pourcentage de dioxanne est plus élevé, bien qu'entraînant le passage dans la résine de deux ions au lieu d'un seul et donc plus volumineuses à ce point de vue, constituent par contre des ensembles plus discrets que le cation R_4N^+ seul, notamment vis-à-vis de la charge électrique et du cortège de molécules d'eau et de dioxanne entraînées par solvation, dans lequel le dioxanne prend une part grandissante et prépondérante.

Du fait que, pour ces paires d'ions très associées, le champ électrique résultant est négligeable et que le dioxanne est un solvant apolaire, la solvation devient très faible. Il en résulte que la taille de l'ensemble paire d'ions-solvant, qui limite la vitesse de l'échange, diminue dans les mélanges de plus en plus riches en dioxanne; de plus, on constate qu'elle baisse avec la taille croissante du cation ammonium quaternaire (association plus importante et solvation plus faible).

Après le passage de l'interface résine-solution, il ne semble pas que ces paires d'ions soient très dissociées dans la phase liquide de la résine beaucoup plus riche en eau, du fait du caractère hydrophobe des ions considérés ($Bu_4N^+ > Et_4N^+$).

Remarquons que l'on ne constate pas cette décroissance des temps d'équilibre et de demi-équilibre dans les mélanges riches en isopropanol. Mais il faut noter que la constante diélectrique de l'isopropanol pur 18,6 correspond à celle d'un mélange à 70 % de dioxanne, pour lequel débute précisément l'anomalie constatée ici.

Mises à part ces particularités, l'interprétation est la même que pour les mélanges eau-isopropanol.

Quant au comportement des cations ammonium quaternaire avec la Dowex 50 W dans les mélanges eau-dioxanne, il est identique à celui observé dans les mélanges eau-isopropanol [courbes (1) et (2) de la figure 3].

En particulier quel que soit le % de dioxanne, l'équilibre n'est pas atteint avec Bu_4N^+ . Le tableau III rassemble diverses données qui permettent de comparer la cinétique de l'échange suivant la nature de la résine.

Les courbes des figures 6 et 7 qui représentent, pour quelques pourcentages de dioxanne, la variation du taux d'échange en fonction du logarithme du temps d'équilibre,

TABLEAU III

Échange H^+/Bu_4N^+ dans les mélanges eau-dioxanne.

Dioxanne % en poids	H^+ échangés (Meq/g) par l'Amberlyst 15 (Terme de comparaison)	Temps d'équilibre (*)	Temps nécessaire pour le même échange avec la	Temps de demi-équilibre	Temps de « demi-échange »
		Amberlyst 15	Dowex 50 W, × 16	Amberlyst 15	Dowex 50 W, × 16
0	1,21	40	270 (à 94 %)	2,15	21
20	1,205	67	545	2,85	46
40	1,12	195	530 (à 96 %)	4,9	69
90	1	10	212 (à 68 %)	1,35	8

(*) Les temps sont exprimés en minutes.

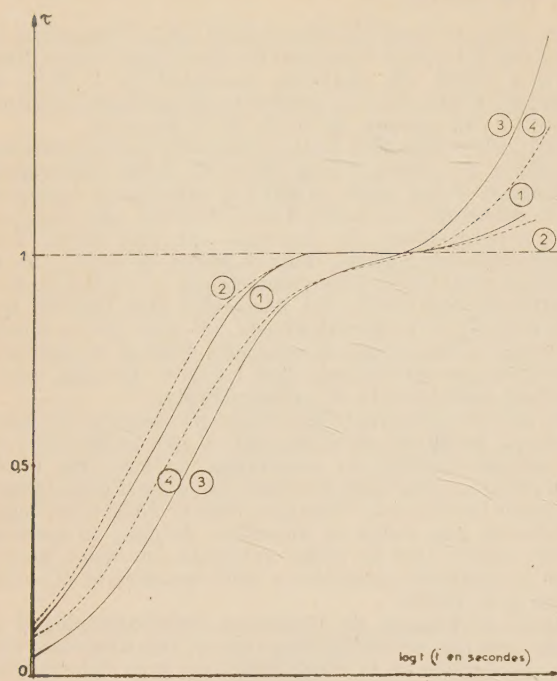


Fig. 6. — Échange $\text{Me}_4\text{N}^+/\text{H}^+$ en milieu eau-dioxanne. Variation du taux d'échange en fonction du logarithme du temps.

- Courbe (1) Amberlyst 15, dioxanne 30 %.
 Courbe (2) Dowex 50 W, X 16, dioxanne 30 %.
 Courbe (3) Amberlyst 15, dioxanne 80 %.
 Courbe (4) Dowex 50 W, X 16, dioxanne 80 %.

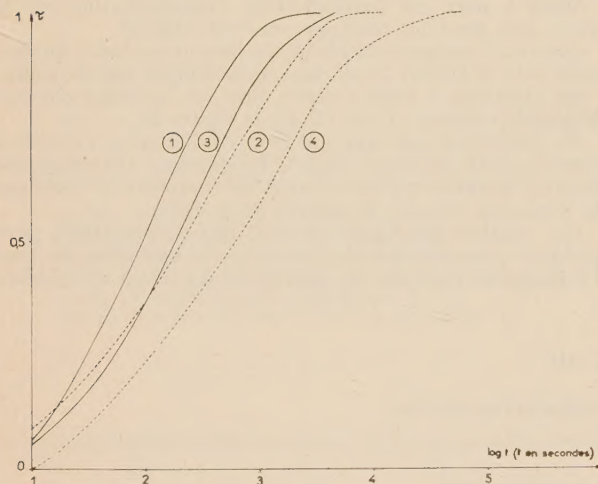


Fig. 7. — Échange $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{H}^+$ en milieu eau-dioxanne. Variation du taux d'échange en fonction du logarithme du temps.

- Courbe (1) Amberlyst 15, dioxanne 20 %.
 Courbe (2) Dowex 50 W, X 16, dioxanne 20 %.
 Courbe (3) Amberlyst 15, dioxanne 80 %.
 Courbe (4) Dowex 50 W, X 16, dioxanne 80 %.

permettent de mieux préciser la cinétique des échanges $\text{Me}_4\text{N}^+/\text{H}^+$ et $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{H}^+$.

Les explications des phénomènes observés sont semblables à celles données dans le cas des mélanges eau-isopropanol, en tenant compte de la plus faible constante diélectrique du dioxanne et de sa moindre tendance à solvater les espèces. Ainsi, pour le couple $\text{Me}_4\text{N}^+/\text{H}^+$, on

constate que le second échange apparent limité par la vitesse de diffusion dans le réseau de copolymère, apparaît dès la présence de 30 % de dioxanne dans la solution et croît à mesure que ce pourcentage augmente. Ceci est lié à la moindre solvation de Me_4N^+ . Bien entendu, ce second échange apparent est plus important dans la résine macroporeuse que dans la résine à structure gel. C'est également à la moindre solvation de Me_4N^+ que l'on doit que le premier échange apparent reste plus rapide sur la Dowex 50 W que sur l'Amberlyst 15 pour les raisons considérées précédemment malgré la baisse plus accentuée de gonflement de la Dowex 50 W au fur et à mesure que le dioxanne pénètre dans la résine.

II. — Constantes d'échange.

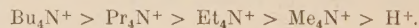
Dans les résines échangeuses de cations non complexantes les ions minéraux sont retenus par attraction électrostatique. Compte tenu de la structure hétérogène des résines, les cations qui pénètrent dans l'échangeur occupent d'abord les régions où la densité des groupements fonctionnels est la plus élevée, c'est-à-dire en général les régions accessibles les plus pontées du réseau de copolymère (18).

Mais quand l'échange a lieu entre une résine sous forme H^+ et des cations ammonium quaternaire, le processus est différent (18, 19).

En effet, ces ions volumineux et peu chargés sont faiblement liés par attraction électrostatique. Des interactions de London ou forces de Van der Waals entre l'ion organique et la matrice de la résine se superposent à cette faible force. Le calcul de ces forces est malaisé, mais il est clair que l'interaction entre le cation ammonium quaternaire et la surface du réseau de copolymère de la résine augmentera avec le nombre d'atomes de l'ion susceptibles de s'approcher à moins de quelques angströms de la surface. Ce nombre croît évidemment avec la taille du cation et ce sont d'après KRESSMAN et KITCHENER (3), respectivement 3,6 et 12 atomes qui sont ainsi susceptibles de participer à ces forces pour $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ et $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$.

Il s'ensuit que les régions de plus grande affinité dans l'échangeur d'ions pour les cations ammonium quaternaire correspondent aux régions les plus faiblement pontées des résines classiques à structure gel et aux macropores des résines macroporeuses : c'est en effet dans ces régions que les cations volumineux pourront s'approcher suffisamment près de la matrice de la résine.

Dans ces régions l'ordre d'affinité est :



Puis l'échange d'ions a lieu dans les régions plus pontées de la résine, mais l'accroissement de rigidité du réseau de copolymère empêche les cations de venir près des chaînes de polymère et c'est la variation de gonflement qui devient prépondérante.

Lorsqu'on remplace l'ion H^+ dans la résine par un cation ammonium quaternaire, la variation d'énergie de gonflement peut être exprimée, en première approximation, comme égale au produit de la pression de gonflement de la résine P_G par la variation des volumes molaires partiels correspondants aux formes H^+ et R_4N^+ :

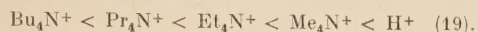
$$\Delta G_{\text{gonfl.}} = - \text{P}_G (\text{V}_{\text{R}_4\text{N}^+} - \text{V}_{\text{H}^+}).$$

La pression de gonflement (1) et la différence des volumes molaires partiels sont très grandes pour les résines et les échanges étudiés (20).

Ainsi l'énergie nécessaire pour introduire un cation de rayon ionique égal à 5 Å dans une résine, sous forme H^+ , soumise à une pression de gonflement de 300 atmosphères est voisine de 2,3 kcal. par môle, ce qui correspond à une constante d'échange de l'ordre de 0,0016 (21). On

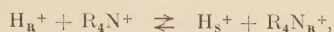
conçoit donc que la résine puisse former un écran presque total à la pénétration du cation ammonium quaternaire dans son réseau de copolymère lorsque la pression de gonflement devient plus élevée.

Dans les régions fortement pontées de la résine l'ordre d'affinité devient :



Globalement, lorsque la taille du cation ammonium quaternaire augmente, la croissance de la pression de gonflement l'emporte sur le développement des forces de London, ce qui entraîne une baisse de l'affinité du cation pour la résine.

La réaction d'échange entre les cations ammonium quaternaires R_4N^+ et les ions H^+ :



est caractérisée par la constante apparente d'échange :

$$K_{\text{H}^+/\text{R}_4\text{N}^+} = \frac{(\text{C}_{\text{R}_4\text{N}^+})_\text{R} \cdot (\text{C}_{\text{H}^+})_\text{S}}{(\text{C}_{\text{R}_4\text{N}^+})_\text{S} \cdot (\text{C}_{\text{H}^+})_\text{R}}$$

Pour chaque milieu eau-solvant considéré, nous avons mesuré la constante d'échange. Les figures 8 et 9 représentent la variation de logarithme décimal du coefficient de sélectivité des ions hydrogène et ammonium quaternaire en fonction du pourcentage de solvant dans la solution. Plus le logarithme est grand, plus l'affinité du cation ammonium quaternaire pour la résine est importante.

Discussion.

a) Eau-isopropanol (fig. 8).

Pour une composition donnée du mélange, on constate que l'affinité du cation ammonium quaternaire pour la résine diminue avec la taille croissante du cation : l'influence de la variation de gonflement est donc primordiale.

On n'atteint pas l'équilibre pour l'échange $\text{H}^+/\text{Bu}_4\text{N}^+$ avec la résine Dowex 50 W, X 16; néanmoins, les valeurs mesurées nous ont permis de tracer la courbe de variation de la constante apparente d'échange qui ne possède qu'une valeur indicatrice (courbe 3, fig. 8). Les courbes 1 à 3

montrent que les coefficients de sélectivité des cations ammonium quaternaire pour la Dowex 50 W diminuent très fortement à partir de mélanges contenant 80 à 90 % d'isopropanol. En revanche, dans le cas de la résine macroporeuse (courbes 4 à 6), les constantes d'échange varient peu avec la teneur en isopropanol de la solution.

Ce phénomène présente de fortes analogies avec celui rencontré lors de l'étude cinétique : la vitesse d'échange diminue fortement dans le cas de la résine classique pour les teneurs élevées en isopropanol et reste au contraire inchangées avec la résine macroporeuse.

L'explication est voisine. Pour la résine à structure gel, au fur et à mesure de l'échange $\text{H}^+ - \text{R}_4\text{N}^+$, la quantité d'eau et la constante diélectrique diminuent dans la résine : l'attraction entre les ions SO_3^- et H^+ est renforcée et le réseau de copolymère de la résine est de moins en moins gonflé. Ceci entraîne une augmentation de l'affinité des ions H^+ pour la résine suffisamment importante dans les mélanges contenant plus de 85 % d'isopropanol pour que la constante globale d'échange $\text{H}^+/\text{R}_4\text{N}^+$ diminue fortement.

Avec la résine macroporeuse, le gonflement est lié à la structure poreuse rigide de l'échangeur et dépend peu de la composition de la solution.

La différence entre résine gel et résine macroporeuse en milieu pauvre en eau augmente avec la taille du cation ammonium quaternaire.

Remarque : Pour les milieux riches en eau, l'affinité de cations ammonium quaternaire est plus grande pour la résine gel que pour la résine macroporeuse. Ceci peut s'expliquer par le fait que tant que les conditions d'échange ne sont pas trop défavorables aux cations R_4N^+ , il y a dans la résine macroporeuse, très hétérogène, une plus grande proportion de nœuds de polystyrène peu accessibles aux cations ammonium quaternaire que dans une résine gel.

b) Eau-dioxanne.

La figure 9 représente la variation du coefficient de sélectivité des cations ammonium quaternaire pour la résine sous forme H^+ dans les mélanges eau-dioxanne. On retrouve, compte tenu des propriétés du dioxanne (propriétés solvatantes, constante diélectrique), les mêmes caractéristiques que précédemment.

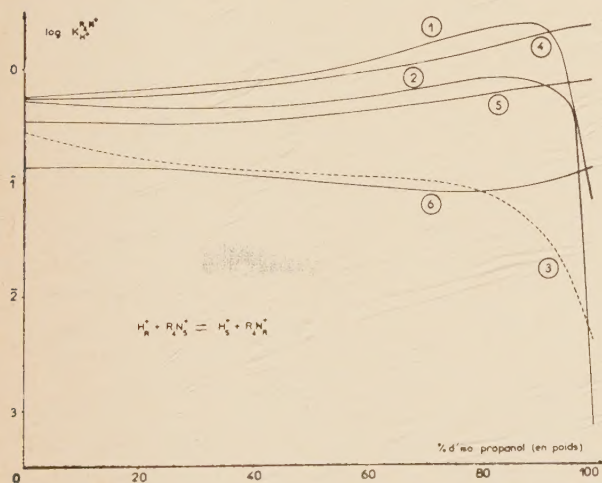


Fig. 8. — Influence de la structure de la résine sur la variation du logarithme de la constante apparente d'échange d'ions dans des mélanges eau-isopropanol.

- Courbe (1) échange $\text{H}^+/\text{Me}_4\text{N}^+$ avec la Dowex 50 W, X 16.
- Courbe (2) échange $\text{H}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ avec la Dowex 50 W, X 16.
- Courbe (3) échange $\text{H}^+/\text{Bu}_4\text{N}^+$ avec la Dowex 50 W, X 16.
- Courbe (4) échange $\text{H}^+/\text{Me}_4\text{N}^+$ avec l'Amberlyst 15.
- Courbe (5) échange $\text{H}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ avec l'Amberlyst 15.
- Courbe (6) échange $\text{H}^+/\text{Bu}_4\text{N}^+$ avec l'Amberlyst 15.

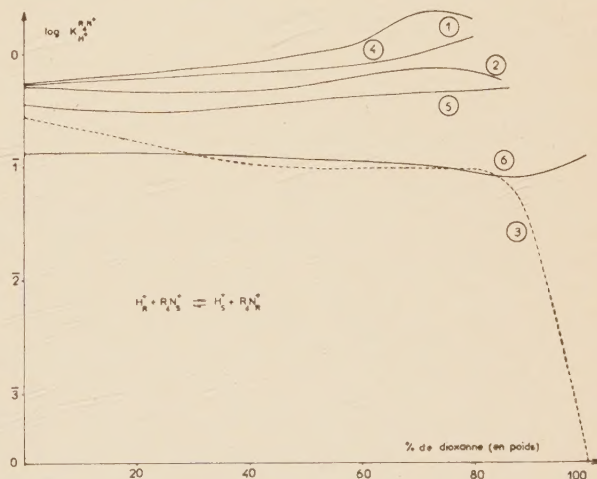


Fig. 9. — Influence de la structure de la résine sur la variation du logarithme de la constante apparente d'échange d'ions dans des mélanges eau-dioxanne.

- Courbe (1) échange $\text{H}^+/\text{Me}_4\text{N}^+$ avec la Dowex 50 W, X 16.
- Courbe (2) échange $\text{H}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ avec la Dowex 50 W, X 16.
- Courbe (3) échange $\text{H}^+/\text{Bu}_4\text{N}^+$ avec la Dowex 50 W, X 16.
- Courbe (4) échange $\text{H}^+/\text{Me}_4\text{N}^+$ avec l'Amberlyst 15.
- Courbe (5) échange $\text{H}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ avec l'Amberlyst 15.
- Courbe (6) échange $\text{H}^+/\text{Bu}_4\text{N}^+$ avec l'Amberlyst 15.

Conclusion.

Tant du point de vue cinétique que des coefficients de sélectivité, on n'observe pas de différences très remarquables entre l'isopropanol et le dioxanne, de propriétés pourtant assez différentes. Il semble donc qu'avec le modèle résine-solution adopté dans lequel la phase résine est initialement saturée d'humidité, les échanges soient assez indépendants de la nature du solvant organique. C'est plutôt l'importance de la quantité d'eau dans le mélange eau-solvant qui joue un rôle prédominant sur l'échange de cations.

Par contre, la structure du réseau de copolymère de la résine différencie nettement la résine macroporeuse Amberlyst 15 de la résine classique à structure gel Dowex 50 W, X 16, et ceci est d'autant plus net que les cations sont plus volumineux et que les mélanges eau-solvant de la solution extérieure à la résine sont plus pauvres en eau.

Ainsi, l'affinité des cations ammonium quaternaire pour la résine Dowex 50 W, X 16 diminue considérablement dans les mélanges eau-solvant dont les teneurs en dioxanne et isopropanol sont, respectivement, supérieures à 75 et 85 %, alors qu'elle reste sensiblement du même ordre de grandeur avec l'Amberlyst 15 quelle que soit la teneur en solvant de la solution.

De même, la cinétique de l'échange d'ions devient très lente avec la Dowex 50 W, X 16 dans les milieux pauvres en eau. Par exemple, pour l'échange H^+/Et_4N^+ dans l'isopropanol pur, l'équilibre est réalisé à 50 % 9 fois plus rapidement avec la résine macroporeuse qu'avec la résine classique.

De plus, avec la Dowex 50 W, X 16 l'équilibre n'est jamais atteint, quel que soit le pourcentage de solvant pour l'ion N-tétraabutylammonium dont le rayon ionique est de 6,1 Å.

La résine macroporeuse Amberlyst 15 apparaît ainsi d'un intérêt exceptionnel, d'une part pour l'échange d'ions en milieu peu polaire, d'autre part pour l'échange d'ions avec des espèces volumineuses,

La supériorité de cette résine est d'autant plus manifeste qu'il est clair que la présence d'eau dans la résine

avantage la résine à structure gel vis-à-vis de la résine macroporeuse. Un préfonlement de la résine classique est même indispensable pour qu'il y ait échange dans les milieux peu polaires.

Ce travail a été effectué grâce à une subvention du Commissariat à l'Énergie Atomique auquel nous adressons nos remerciements.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Y. BARBIER et R. ROSSET, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 4162.
- (2) F. HELFFERICH, *Ion Exchange*, MacGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1962, p. 161.
- (3) T. R. E. KRESSMAN et J. A. KITCHENER, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 1208.
- (4) J. R. MILLAR, D. G. SMITH, W. E. MARR et T. R. E. KRESSMAN, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 2783.
- (5) E. R. NIGHTINGALE, *J. phys. Chem.*, 1959, **63**, 1381 et 1962, **66**, 894.
- (6) H. P. GREGOR, FRADELLE GUTOFF et J. I. GREGMAN, *J. Colloid. Sci.*, 1951, **6**, 245.
- (7) H. S. FRANK et W. Y. WEN, *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, p. 133.
- (8) R. M. DIAMOND, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 4808.
- (9) D. C. WHITNEY et R. M. DIAMOND, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1284.
- (10) I. M. KOLTHOFF et P. I. ELVING, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part. 1, Vol. 4., Interscience Publishers, New York, 1963, p. 2578.
- (11) G. DICKEL et A. MEYER, *Z. Elektrochem.*, 1953, **57**, 901.
- (12) M. MATTISSON et O. SAMUELSON, *Acta chem. scand.*, 1958, **12**, 1395.
- (13) C. W. DAVIES et A. NAREBSKA, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 4169.
- (14) A. T. DAVYDOV et G. M. LISOVINA, *Russian Journal of physical Chemistry*, 1965, **39** (12), 1547.
- (15) A. EAVES et W. A. MUNDAY, *J. appl. Chem.*, 1959, **9**, 145.
- (16) Y. BARBIER et R. ROSSET, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 1388.
- (17) B. A. SOLDANO, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1953, **57**, 116.
- (18) I. R. MILLAR, D. G. SMITH, W. E. MARR et T. R. E. KRESSMAN, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 2740.
- (19) D. G. SMITH, *J. chem. Soc.*, 1966, A, p. 936.
- (20) A. SCHWARZ et G. E. BOYD, *J. phys. Chem.*, 1965, **49**, 4268.
- (21) J. A. KITCHENER, *Ion-Exchange Resins*, Methuen et Co Ltd, London, 1957, p. 38.

